

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-89967
(P2001-89967A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| D 0 6 M 11/46 | | D 2 1 H 15/10 | 4 L 0 3 1 |
| D 2 1 H 15/10 | | H 0 1 M 2/16 | P 4 L 0 5 5 |
| H 0 1 M 2/16 | | D 0 6 M 11/12 | 5 H 0 2 1 |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-266234

(22) 出願日 平成11年9月20日 (1999.9.20)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72) 発明者 長久保 周平

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 猪野 壽一

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不織布およびその製造方法、ならびにそれを用いた電池セパレータおよびアルカリ二次電池

(57) 【要約】

【課題】 親水性および保液性が高くかつ耐久性を備えた不織布、その製造方法、ならびにその不織布を用いた高い電解液保持性を示すセパレータおよび寿命の長いアルカリ二次電池を提供する。

【解決手段】 繊維の表面に多孔質層を設けることにより、その多孔質層の表面および内部に電解液が保持され、電解液保持性の高いセパレータが得られる。さらに、接着剤を用いて多孔質層を固定することにより、セパレータの耐久性が向上する

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子が集合し接着剤により固定されてなる多孔質層を構成繊維の表面に備える不織布。

【請求項2】 上記接着剤が水溶性接着剤である請求項1に記載の不織布。

【請求項3】 上記接着剤がポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイドまたはケイ酸カリウムを含有する請求項1または2に記載の不織布。

【請求項4】 上記接着剤が0.1～10重量%付着する請求項1～3のいずれか1項に記載の不織布。

【請求項5】 多孔質層を成形した後に接着剤を塗布する不織布の製造方法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項に記載の不織布を用いた電池セパレータ。

【請求項7】 請求項6に記載の電池セパレータを用いたアルカリ二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、微粒子が集合し接着剤により固着されてなる多孔質層を構成繊維の表面に備えることにより、親水性、保液性および耐久性が向上した不織布とその製造方法とに関する。さらには、この不織布からなる電解液保持性に優れた電池セパレータおよびアルカリ二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電池セパレータ（以下、単に「セパレータ」と称する）には、ポリアミド繊維の不織布が主に使用されていた。この不織布は、電解液保持性において優れているが、高温下ではその一部が分解して、電池の自己放電特性を悪化させる問題があった。そこで、近年では、ポリオレフィン系繊維の不織布が、主に用いられるようになってきた。

【0003】このポリオレフィン系繊維の不織布（以下、「ポリオレフィン不織布」と称する）は、耐電解液性に優れており電池の長寿命化には最適であるが、表面が疎水性であるため電解液との親和性が小さい点が問題である。電解液との親和性すなわち電解液保持性は、セパレータの性能を左右する重要な性質である。そこで、ポリオレフィン不織布は、その表面に親水化処理、例えば界面活性剤の付与、コロナ放電もしくはプラズマ放電、親水基のグラフト重合化、化学処理（スルホン化など）などを施される。

【0004】しかし、前記各処理ではポリオレフィン不織布の表面の親水化が不十分で電池性能が低下する、高温下で親水性が著しく低下する、耐久性がない、強度劣化が起こる、高価になるなどの問題点があった。

【0005】そこで、酸化チタンなどの微粒子をセパレータ基材に付着させたもの、その後紫外線を照射して基材に親水性を持たせたもの、セパレータ基材表面にゲル

を結合させたものなどが提案されている。しかしながら、これらには、無機微粒子やゲルが剥離、脱落して電解液の保液性能が低下し、電池特性が低下するといった問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題を解決するために、特開平2-213047号公報には、粒子径が500オングストローム以下の非晶質である酸化チタンまたは水和酸化チタンを、有機結合剤などを用いて、0.1～10重量%付着させたセパレータが記載されている。このセパレータでは、酸化チタンなどの親水性の微粒子とポリビニルアルコール、ラテックス、アクリル樹脂、水またはカルボキシメチルセルロースなどの有機結合剤とを混合し、その懸濁液にセパレータ基材を浸漬させ、または懸濁液をセパレータ基材に塗布して前記微粒子を固定化している。

【0007】特開平2-213047号のセパレータは、微粒子を有機結合剤と混合し懸濁液にするため、セパレータ基材に固定化された微粒子の表面の大部分が有機結合剤で覆われ、さらには微粒子間の間隙もが有機結合剤で埋められる。その結果、微粒子本来の親水性が抑制され、また微粒子間の間隙に電解液が入り込めなくなり、セパレータの電解液保持性が低下する。さらに、充放電によって有機結合剤が分解溶出し、有機結合剤および微粒子が電解液中に浮遊するため、イオン伝導率などの電池特性が低下する。

【0008】また、特開平9-330694号公報には、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂などの有機溶媒に可溶なバインダー樹脂を用いてイオン交換性微粉体を固着させたセパレータが記載されている。しかし、このセパレータは、バインダー樹脂が疎水性であるため、親水性能が損なわれ、電池特性を劣化させる。

【0009】この発明は、このような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、親水性および保液性が高くかつ耐久性を備えた不織布、その製造方法、ならびにその不織布を用いた高い電解液保持性を示すセパレータおよび寿命の長いアルカリ二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明の不織布は、微粒子が集合し接着剤により固定されてなる多孔質層を構成繊維の表面に備えるものである。

【0011】請求項2に記載の発明の不織布は、請求項1に記載の発明において、接着剤が水溶性接着剤であるものである。

【0012】請求項3に記載の発明の不織布は、請求項1または2に記載の発明において、接着剤がポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイドまたはケイ酸カリウムを含有するものであ

50

る。

【0013】請求項4に記載の発明の不織布は、請求項1～3のいずれか1項に記載の発明において、接着剤が0.1～10重量%付着するものである。

【0014】請求項5に記載の発明の不織布の製造方法は、多孔質層を成形した後に接着剤を塗布するものである。

【0015】請求項6に記載の発明のセパレータは、請求項1～4のいずれか1項に記載の不織布を用いたものである。

【0016】請求項7に記載の発明のアルカリ二次電池は、請求項6に記載のセパレータを用いたものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。

【0018】本発明者らは、セパレータの電解液保持性とガス透過性とを高めるために鋭意研究した結果、セパレータを構成する繊維（以下、単に「繊維」と称する）の表面に電解液を引き付けておく必要があるとの認識に至った。そこで各種実験を行い、繊維の表面に多孔質層を設けることにより、その多孔質層の表面および内部に電解液が保持され、電解液保持性の高いセパレータが得られることを見出した。さらに、接着剤を用いて多孔質層を固定することにより、セパレータの耐久性が向上することを見出した。

【0019】セパレータは、繊維が不規則に配列集積された不織布からなるものである。不織布は、多孔質層を備えた繊維を抄紙法などにより不織布に成形したもの、あるいは繊維を不織布に成形した後に多孔質層を設けたもののどちらでもよい。したがって、以下に「不織布」という場合は、微粒子の多孔質層を備えるものと、多孔質層のない繊維のみからなるものとのどちらも含められる。

【0020】不織布は、繊維の表面に多孔質層を備えることにより親水性および保液性が高まり、セパレータに用いられた場合には高い電解液保持性を示す。また、その他の使用用途例えばフィルターの場合には、水溶液に対する濡れ性が向上し、汚染物質の吸着性能が高まるなどの特性を発揮する。

【0021】多孔質層とは、微粒子が繊維表面上で重畳的に存在し、その内部に多くの空隙が存在する状態をいう。この空隙の存在により多孔質層の比表面積は大きくなり、これは多孔質層の雰囲気と接触する面積が大きくなることを意味する。したがって、微粒子が親水性の高いものである場合、多孔質層は、その比表面積の大きさと相まって親水性および保液性が極めて高くなる。

【0022】多孔質層を形成する微粒子は、必要とする機能や使用条件により決定され、その種類や形状を特に限定されるものではない。しかし、入手が容易で多孔質層が形成し易いことから無機酸化物が好ましい。不織布

をセパレータとして使用する場合には、親水性および耐アルカリ性が要求されるので、無機酸化物、親水性ポリマーまたはイオン交換樹脂の微粒子が好適である。これらの内、酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの微粒子は、親水性と耐アルカリ性に優れ、入手し易くかつ苛性カリ水溶液などのアルカリ電解液とのなじみが極めてよいので、特に好ましい。これらの微粒子は、それぞれ単独または混合で使用されてもよい。

【0023】微粒子の径は、特に限定されるものではないが、1～100nm、さらには5～50nmであることが好ましい。また、繊維の径が極めて小さい場合には、微粒子も径の小さなものが好ましい。微粒子の径が1nmより小さい場合は、製造コストが高くなり実用性が低下し、また多孔質層が緻密になり過ぎて保液性が不十分になり易い。さらには、懸濁液中における凝集力が強過ぎて、懸濁液の安定性が低下し、均質な多孔質層が得られ難くなる。反対に、微粒子の径が100nmより大きい場合は、微粒子が繊維の表面から剥離し易くなったり、多孔質層の均質性が低下したりして、好ましくない。不織布をセパレータに使用する場合は、微粒子の径が上記範囲から外れると、多孔質層の電解液保持性が低くなる。

【0024】多孔質層の厚さの好ましい範囲は、10nm以上、より好ましくは20nm以上で、かつ繊維の径に比して1/4以下、より好ましくは1/6以下である。多孔質層の厚さは、不織布を圧縮して多孔質層を強制的に一部剥離させ、その剥離部分を走査型電子顕微鏡で観察することで測定できる。多孔質層が10nmより薄い場合、多孔質層内部の空隙量が少なくなり、多孔質としての機能が十分に発揮されなくなる。一方、繊維径の1/4より厚い場合、繊維に屈曲などの外力が加わった際に、微粒子の脱落もしくは多孔質層の剥離が起こり易くなる。不織布をセパレータに使用する場合には、多孔質層の厚さが10nm未満であると、その内部に取り込める電解液の量が少なくなり、電解液保持性が不十分となり易い。

【0025】多孔質層を形成する微粒子は、粒度分布の幅が小さいこと、すなわち粒子径が均一であることが好ましい。粒子径が均一の場合は、微粒子の凝集力が強くなり、外力を受けても微粒子が繊維から剥離し難くなる。粒子径が不均一の場合は、繊維の表面に微粒子が均一に付着せず、多孔質層が形成され難く、さらには微粒子の脱落が多くなる。

【0026】セパレータにおいて、多孔質層における個々の空隙の大きさは重要な意味を持つことが確認された。すなわち、多孔質層における個々の空隙が電極を構成する活物質間の空隙に比べて同等もしくは小さいと、セパレータの保持する電解液が電極に吸収され難くなる。これは、多孔質層の空隙は小さい方が、二次電池の長寿命化に有効であることを意味する。

【0027】多孔質層の付着率は、特に限定されるもの

ではないが、不織布の全重量に対して1～50重量%であることが好ましい。1重量%より小さい場合は、微粒子の付着量が不足し、多孔質層が十分に形成されない。一方、50重量%より大きい場合は、微粒子が繊維間の隙間を埋めてしまい、通気性を低下させるおそれがある。また、不織布をセパレータに使用する場合には、4～50重量%が好ましく、より好ましくは4～30重量%である。4重量%より低いと、電解液保持性が不十分となる。一方、50重量%より高いと、ガス透過性とクッション性が不足し、セパレータと電極板との密着力が小さくなる。また、セパレータと電極板の間に隙間ができ易く、電極板による電解液の吸収が起こり易くなり、電池の寿命が短くなる。

【0028】不織布の比表面積は、 $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好適である。この比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合は、多孔質層が形成され難い。反対に、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合は、繊維径に対して多孔質層が厚過ぎ、多孔質層が繊維間の隙間を埋めてしまう。セパレータでは、この比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、電解液保持性が低くなる。さらに、電解液が電極板に吸収され易くなり、電池の寿命が短くなる。一方 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、過充電時に正極で発生する酸素ガスのガス透過性が悪くなるため、負極での還元反応が起こり難くなり、充放電性能が低くなる。セパレータにおける不織布の比表面積は、 $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが最適である。

【0029】繊維の種類は、その用途により決定されるべきものであり、特に限定されない。不織布をセパレータに使用する場合には、アルカリ性電解液を使用するため、耐アルカリ性に優れるポリアミドもしくはポリオレフィン系の繊維が好ましい。特に、電池への悪影響が少なく、耐酸化性に優れるポリプロピレンもしくはポリエチレンが好適である。

【0030】繊維の径も、その用途により決定されるべきものであり、特に限定されるものではない。不織布をセパレータに使用する場合には、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $30 \mu\text{m}$ より太くなると多孔質層が剥離し易くなり、 $20 \mu\text{m}$ より太くなると不織布の比表面積が小さくなり電解液保持性が不十分となる。一方、 $0.5 \mu\text{m}$ より細かい場合は、繊維間の隙間が小さくなり過ぎ、ガス透過性が悪くなる。なお、ガス透過性については、フラジール法(JIS L 1096)にしたがい測定した値で $3 \sim 100 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ が好ましく、 $5 \sim 60 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ がより好ましい。

【0031】上述のようにポリオレフィン系繊維は疎水性であり、疎水性繊維をセパレータに使用する場合、繊維表面を多孔質層の成形前に親水化処理する方が好ましい。この事前の親水化処理により、多孔質層が繊維表面から剥離しても、セパレータは親水性を一定以上に維

持できる。親水化処理には、コロナ放電やスルホン化処理など公知の方法が利用できる。

【0032】繊維または不織布の表面に成形された多孔質層は、微粒子同士が凝集するので、接着剤を用いなくとも容易に剥離、脱落することはない。しかし、不織布が過大な外力を受けた場合は、微粒子の剥離、脱落が発生し、その影響が無視できない。そのため、過酷な環境下で使用される場合は、多孔質層のさらなる強度(剥離、脱落を生じ難いこと)が要求される。多孔質層の強度を向上させるためには、微粒子をより強固に繊維およびそれら同士に固着させる必要があり、それには接着剤を用いることが有効である。

【0033】しかし、接着剤の使い方によっては、接着剤が微粒子の表面を覆い、多孔質層の空隙を塞いでしまう場合もある。この場合は、多孔質層の比表面積が小さくなり、不織布の親水性および保液性が低下することになる。そこで、接着剤の使用方法が重要な問題となる。

【0034】前述の特開平2-213047号公報に記載の発明は、酸化チタン微粒子と接着剤を混合して懸濁液を製造し、この懸濁液に不織布を浸すなどして繊維の表面もしくは繊維間の隙間に微粒子を化学的に結合させるものである。この公報の発明は、懸濁液における接着剤の含有率が微粒子の含有率と同じかそれ以上であるため、微粒子が繊維表面に付着する際に大量の接着剤が微粒子を覆い、多孔質層が形成されず、微粒子の大部分が雰囲気と遮断される。そのため、親水性の高い微粒子を用いたとしても、その親水性が有効に機能しない。さらにこの公報に記載のセパレータでは、充放電によって接着剤が分解溶出し、微粒子が電解液中に浮遊し、電池特性を劣化させてしまう。

【0035】繊維表面に多孔質層を成形するためには、微粒子の懸濁液において接着剤の含有率を低く抑える、または接着剤を全く含有させない必要がある。懸濁液中の接着剤の含有率が十分に低いと、繊維または不織布を懸濁液中に浸漬した場合に、接着剤が微粒子および繊維の一部にだけ付着する。そして、微粒子または繊維に付着した接着剤同士が会合することにより、繊維と微粒子、微粒子と微粒子の接点は接着剤により補強され、微粒子表面の大部分は接着剤に覆われることなく、微粒子本来の親水性が十分に維持される。また、微粒子同士の空隙は確保され、多孔質層の保液性が大きく損なわれることはない。ただし、多孔質層が形成されれば、微粒子表面の大部分が覆われる場合まで排除する趣旨ではない。一方、微粒子の懸濁液中に接着剤を全く含まない場合は、その後別工程により接着剤を塗布する必要がある。この場合の接着剤の塗布方法は、特に限定されるものではなく、多孔質層を備えた繊維または不織布を接着剤溶液槽に浸漬する方法、またはスプレーなどを用いて接着剤溶液を噴霧する方法など公知の方法でよい。中でも、接着剤の付着率の制御が容易で、均一に塗布できる

浸漬法が好ましい。このように多孔質層の成形と接着剤の塗布とを別工程にすることにより、製造管理が容易になり、不織布の品質がより安定する。

【0036】微粒子と接着剤の懸濁液を用いて多孔質層を成形する場合は、微粒子の含有率は0.4～25重量%、接着剤の含有率は0.02～8重量%であることが好ましい。また、多孔質層を備えた繊維または不織布を接着剤溶液に浸漬する場合には、溶液における接着剤の含有率は0.02～10重量%であることが好ましい。10重量%を越えると、多孔質層の空隙の多くが接着剤で塞がれてしまう。

【0037】接着剤の種類は、特に限定されるものではないが、水溶性接着剤からなることが好ましい。水溶性接着剤の具体例として、例えばポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ケイ酸カリウムなどが挙げられる。

【0038】接着剤の付着率は、不織布重量に対して0.1～10重量%が好ましく、さらには0.1～5重量%が好ましい。0.1重量%未満であると接着剤が不十分で、多孔質層の剥離、脱落のおそれが高くなる。また、10重量%を越えると、接着剤の溶解物や分解物が充放電サイクル特性に悪影響を及ぼすようになる。接着剤により繊維表面に固着した多孔質層は、不織布を引っ張り、さらにエアジェットで強力に吹いても、ほとんど剥離、脱落することはない。

【0039】電池の組立工程では、セパレータは巻き付けや圧縮加工などで過大な外力を受ける。このような場合でも、接着剤で固定された多孔質層は、剥離や脱落をほとんど起こさない。接着剤は、多孔質層の剛性を高めるといよりは、多孔質層が柔軟性を持つように微粒子を接着する。したがって、微粒子の相対位置の変移が可能であり、この変移により剥離、脱落が効果的に抑制される。

【0040】多孔質層の成形方法は、特に限定されるものではないが、以下の方法が好ましい。まず、1～100nm径の無機酸化物微粒子の二次凝集粒子を、水、有機溶剤もしくはこれらの相溶液に混入し、二次凝集粒子の粗分散液を製造する。ここで、二次凝集粒子は溶媒に混入される前に粗粉碎されてもよいし、混入後に攪拌器により粗粉碎されてもよいが、溶媒中で粗粉碎される方が粒子径が均一になり易いことからより好ましい。その後、マイクロビーズミルなどの湿式粉碎機を用いて、溶媒中で機械的衝撃を加えることにより、その70%以上が10～800nmになるように微粉碎する。また、その70%以上が10～500nmであることが好適であり、さらには60%以上が10～200nmであることが望ましい。微粉碎後に、粒子径の大きい二次凝集粒子が多いと懸濁液の安定性が低く、多孔質層の形成が困難になり、多孔質層からの微粒子の脱落が多くなる。

【0041】懸濁液の溶媒は、水、有機溶剤あるいは水

と有機溶剤の相溶液であることが好ましい。この相溶液における水の割合や有機溶剤の種類は使用する無機酸化物微粒子や使用する繊維の材質により異なるため限定されるものではないが、繊維および微粒子の双方と親和性があることが必要である。また、これらの溶媒は酸化物微粒子を繊維表面に定着させ、乾燥させ、多孔質層を成形する過程の雰囲気において蒸発し易い溶媒であることが好ましい。具体的には、アルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液であることが好適である。また、繊維が疎水性である場合は、アルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液であることが好ましく、相溶液の水の割合は0～80重量%が好ましい。アルコールは、エタノール、2-プロパノールなどが好適である。水の割合があまり高くなると、繊維表面における親和性が悪くなり、微粒子を繊維表面に定着させるために、界面活性剤もしくは有機結着剤が必要になり好ましくない。対して、ガラス繊維やポリアミド繊維のような親水性である場合には、水だけでもよいが、乾燥工程などの生産性や多孔質層の形成の容易性から疎水性の時と同様の溶媒であることがより好ましい。

【0042】次に、この懸濁液を繊維の表面に塗布する。塗布方法は、特に限定されるものではなく、噴霧法または浸漬法などが利用できるが、多孔質層の均一性、塗布工程の環境などの点から、浸漬法が好ましい。この懸濁液の微粒子濃度は、多孔質層の必要厚みや不織布の繊維径などに応じて調整されるが、1～200g/Lであることが好ましい。多孔質層の厚さは、懸濁液の塗布回数で調整してもよい。この濃度が1g/Lより低い場合は、1回の塗布で繊維の表面に形成される多孔質層が薄くなり過ぎるので、塗布を何度も繰り返さなければならぬ。反対に、200g/Lより高い場合は、不織布の繊維径にもよるが、多孔質層の部分的な濃淡が著しくなり多孔質層が均一に形成され難くなる。また、この場合は、微粒子が繊維間の隙間を詰めてしまうこともあり、あまり好ましくない。セパレータに使用する場合には、1～100g/L、さらには1～60g/L程度が好ましい。そして、懸濁液を付着させた不織布を乾燥させて、溶媒を除去し、繊維の表面に微粒子を集集させ、多孔質層を成形する。

【0043】多孔質層を備えた不織布を水溶性接着剤0.02～10重量%の溶液に1秒～5分程度浸漬することにより、接着剤を0.1～10重量%付着させ、多孔質層を補強する。接着剤溶液の溶媒は、極性溶媒であることが好ましく、特に水またはアルコール溶媒であることが好適である。

【0044】なお、アナターゼ型二酸化チタンを含有する多孔質層を備える不織布に、400nm以下の波長の紫外線を照射することにより、不織布の繊維表面を親水化できる。これは、二酸化チタンが光触媒作用を発現し、

繊維表面を改質するからである。

【0045】この不織布をセパレータとして使用した場合、アルカリ二次電池の電解液保持性が大幅に向上し、電解液の枯渇が効果的に防止される。また、内部抵抗の上昇が押さえられ、充放電によるサイクル寿命が長く、高率充放電特性（大電流で充放電した場合の電池容量特性）と高温充放電特性がよくなる。

【0046】特に、微粒子に二酸化チタンまたは酸化ジルコニウムを使用した場合は、高率充放電特性が極めてよくなる。その理由は明確ではないが、次のように考えられる。二酸化チタンと酸化ジルコニウムは無機酸化物であることから、大電流を流すような高負荷がかかる状況においても酸化分解されることがなく、親水性を保つことができる。また、アルカリ電解液中においてこれらの酸化物は、表面（電解液との界面）がマイナスに帯電し、その値も大きい。このため、アルカリ電解液のイオン解離度が大きくなり、その結果イオン伝導度が大きくなるためである。したがって、このアルカリ二次電池は、高温環境下で大電流を必要とする用途、例えば電動工具や電気自動車などに適している。

【0047】

【実施例】以下、実施例および比較例により、この発明をさらに具体的に説明する。ただし、以下の実施例に限定されるものではない。

【0048】まず、不織布の特性に関する評価項目の定義および測定方法を以下に示す。

【0049】（不織布の目付） 1m^2 当たりの不織布の重量であり、単位は g/m^2 である。なお、任意に 0.1m^2 サンプリングして、測定値を10倍することにより 1m^2 に換算した。

【0050】（不織布の厚さ）任意の5箇所をマイクロメーターで測定し、その値を単純平均したものである。なお、単位は μm である。

【0051】（微粒子付着率）不織布に付着する酸化チタンまたは酸化ジルコニウムの重量 w を、セパレータの重量で割った値の百分率である。すなわち、付着率＝（多孔質層重量 w ）／（セパレータ重量） $\times 100$ である。なお、セパレータを任意に 0.1m^2 サンプリングし測定した。

【0052】（接着剤付着率）多孔質層に付着する接着剤の重量 a を、不織布の重量で割った値の百分率である。すなわち、接着剤付着率＝（接着剤重量 a ）／（不織布重量） $\times 100$ である。なお、不織布を任意に 0.1m^2 サンプリングし測定した。

【0053】（比表面積）B. E. T理論に基づく低温ガス吸着法を基本としたBET比表面積測定装置（QUANTASORB社製：カンタソープ QS-17）を用いて測定した。なお、吸着ガスには、クリプトンガスを使用した。単位は、 m^2/g である。

【0054】（吸収保液率） $70\times 70\text{mm}$ のセパレータ

（重量： b_1 ）を30重量%水酸化カリウム（KOH）水溶液に3分間浸漬し、2枚重ねの5A濾紙の上にこの不織布を置き、その上から2枚重ねの5A濾紙を置いた。さらに、この上に1kgの加重板を置いて1分間放置し、不織布の重量： b_2 を測定した。不織布に残留するKOH水溶液重量すなわち $(b_2 - b_1)$ を b_1 で割った値の百分率が吸収保液率である。すなわち、吸収保液率＝ $(b_2 - b_1) / b_1 \times 100$ である。この値が高いほど、セパレータの電解液保持性が高く、電極板の膨張収縮によっても電解液が吸収され難いことを示している。

【0055】（多孔質層脱落率）不織布を任意にサンプリングして重量 c_1 を測定する。この不織布を長さ方向に15%引き延ばし、 $0.5\text{N}/\text{cm}^2$ の高圧エアを片面3分ずつ両面に噴射して多孔質層を剥離させ、その後重量 c_2 を測定した。このときの重量差すなわち $(c_1 - c_2)$ を多孔質層重量 w で割った値の百分率が脱落率である。すなわち、脱落率＝ $(c_1 - c_2) / w \times 100$ である。この値が低いほど、多孔質層が繊維の表面に強固に定着しており、耐久性が高いことを示している。

【0056】（吸液高さ維持率） $20\times 200\text{mm}$ の不織布を吊り下げ固定し、その下端を30重量%KOH水溶液に浸漬し、30分後セパレータ中に染み込んだKOH水溶液の液面高さすなわち吸液高さを測定した。上記の多孔質層脱落率の試験前 d_1 および試験後 d_2 において、吸液高さを測定し、多孔質層が脱落した場合に吸液高さを維持できるかの尺度である吸液高さ維持率を算出した。すなわち、吸液高さ維持率＝ d_2 / d_1 である。この値が高いほど、多孔質層が脱落してもKOH水溶液の保液率が高い、すなわち電池寿命を延ばすことのできるセパレータであるといえる。

【0057】【実施例1】ポリプロピレンが芯部、ポリエチレンが鞘部で構成される $12\mu\text{m}$ 径の芯鞘複合繊維を用いて、抄紙法により薄い不織布を成形した。この不織布を数枚重ねて表面温度 120°C のカレンダーロールに通すことにより接着成形し、不織布を得た。

【0058】二酸化チタン（Degussa製：P-25、平均粒子径 21nm ）を $20\text{g}/\text{L}$ の濃度になるように2-プロパノール中に混入し、均一になるように激しく攪拌した。この懸濁液を浸漬槽に入れ、その後30分以内に上記不織布を浸漬し、二酸化チタンの微粒子を繊維の表面に付着させた。そして、常温エアを吹き付けて多孔質層を定着させた。

【0059】PVAのペレットを水と混合し、これを昇温しながら攪拌してPVAを溶解させ、その後常温まで放冷して、均一な0.5重量%のPVA水溶液を得た。そして、上記の不織布をPVA水溶液中に浸漬し、常温エアで乾燥させて、接着剤であるPVAを2重量%付着させた。

【0060】【実施例2】接着剤としてカルボキシメチルセルロースを使用する以外は実施例1と同様にして、

不織布を製造した。具体的には、カルボキシメチルセルロースを0.7重量%の濃度となるように温水に投入し、攪拌しながら均一に溶解させた。その後、常温まで放冷して、均一な接着剤の水溶液を得た。そして、この水溶液中に多孔質層を備えた不織布を浸漬し、常温エアーで乾燥させて、接着剤を2重量%付着させた。

【0061】【実施例3】接着剤としてポリエチレンオキサイドを使用する以外は実施例1と同様にして、不織布を製造した。具体的には、ポリエチレンオキサイドを3重量%の濃度となるように温水に投入し、攪拌しながら均一に溶解させた。その後、常温まで放冷して、均一な接着剤の水溶液を得た。そして、この水溶液中に多孔質層を備えた不織布を浸漬し、常温エアーで乾燥させて、接着剤を2重量%付着させた。

【0062】【比較例1】接着剤を使用しない以外は実施例1と同様にして、不織布を製造した。

【0063】【比較例2】実施例1における多孔質層成形前の不織布を、二酸化チタン7重量%、PVA7重量%およびカルボキシメチルセルロース2重量%を含む懸濁水溶液中に浸漬し、常温エアーで乾燥させて、二酸化チタン微粒子を不織布に付着させた。この不織布は、二酸化チタン微粒子の付着率が5重量%、PVAとカルボキシメチルセルロースの混合接着剤の付着量が14重量%であった。この不織布は、特開平2-213047号公報の実施例のセパレータに対応するものである。

【0064】このようにして製造した不織布について、セパレータとしての性能を以下の方法により評価した。

【0065】（セパレータ評価：正極利用率の測定）評価用の密閉型電池を以下の方法で製造した。導電材であるオキシ水酸化コバルトをコーティングした水酸化ニッケル粉末に、増粘剤を少量添加しペースト状にした。このペーストを発泡ニッケルに充填し乾燥させた後、5,000kg/cm²でプレス成形し、正極とした。また、導電補助剤であるニッケルNi粉末を加えたミッシュメタル合金に、増粘剤を少量添加してペースト状にし、その後は正極の場合と同様にして負極を製造した。さらに、正極は幅30mm、長さ175mmに、負極は幅30mm、長さ225mmのサイズにカットし、これを試験用電極とした。

【0066】次に、この正負両電極およびセパレータを、正負極間にセパレータがくるように同心円状に巻き取り、サブCサイズの電池缶に投入した。その後、電解液として30重量%のKOH水溶液6gを、電極の詰まっ

た電池缶内に添加した。負極は電池缶内側底面と、正極はNi端子を正極と電池蓋の間にスポット溶接することで導電を取り、正極-電池缶底部あるいは負極-電池蓋部が電氣的に接触するのを避けるためにテフロンシートで絶縁した。これに電池蓋および蓋と缶側面のショートを避けるためのプラスチックガasketを被せてかしめることにより、円筒型電池とした。この電池は、実際のアルカリ二次電池と同じ構造をしており、電極とセパレータとの接触具合など、正負極およびセパレータを同心円状に巻き取った円筒型電池にしか現れない特性を敏感に反映することが可能である。なお、負極容量は正極容量に対して約1.5倍とした。

【0067】この電池について定電流充放電装置を用いて充放電テストを行った。充電については、充電率0.25C（4時間で電池容量を満たすような電流値）で電池容量の120%まで充電した。放電については、放電率を1.0C（1時間で容量を放出するような電流値）で放電した。また放電容量は、電池電圧1.0Vで放電終了とした時の値を基準とした。ここで、充電率もしくは放電率とは、電池の容量を完全充電もしくは完全放電するのに必要な時間（h）の逆数であり、単位をCで表す。例えば、2時間で電池の持つすべての容量を放電する場合は、0.5Cである。

【0068】まず最初に、製造した円筒型電池について、充電率・放電率共に0.25Cの条件における充放電を10サイクル行った。その結果、正極の利用率は、ほぼ100%であり、評価可能な電池であることを確認した。そこで放電率を1.0Cに変更して、さらに充放電を継続し、500サイクルまでテストを行った。500サイクル後における正極の利用率を下記「表1」に示す。

【0069】なお、正極の利用率は以下のように算出される。電池の設計容量e1は、電池内に存在する正極活物質の重量により決まる。電池の充放電試験を行うことによって測定された放電時の容量e2を設計容量e1で割った値の百分率が正極の利用率である。すなわち、正極利用率=(e2/e1)×100である。この値が高いほど、より高性能な電池であることを示している。

【0070】実施例1～3および比較例1～2で製造した不織布の特性を下記「表1」に示す。

【0071】

【表1】

| | 目付 (g/m ²) | バレー 厚さ (μm) | 多孔質層 付着率 (重量%) | 接着剤 被覆率 (重量%) | 比表面積 (m ² /g) | 吸液性 保持率 (%) | 多孔質層 脱落率 (%) | 吸液高さ 維持率 (%) | 電池特性 500サイクル後の 正極利用率(%) |
|------|---------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| 実施例1 | 55 | 150 | 5 | 2 | 1.4 | 46 | 1 | 100 | 84 |
| 実施例2 | 55 | 150 | 5 | 2 | 1.4 | 48 | 2 | 101 | 85 |
| 実施例3 | 55 | 150 | 5 | 2 | 1.4 | 45 | 7 | 98 | 83 |
| 比較例1 | 55 | 150 | 5 | 0 | 1.8 | 50 | 40 | 68 | 78 |
| 比較例2 | 50 | 150 | 5 | 14 | 0.5 | 32 | 1 | 98 | 75 |

【0072】これらの実施例および比較例の結果を詳細に検討することにより、以下のことが判る。実施例1～3は接着剤の種類を変えて塗布したものであり、比較例1は接着剤を使用しなかったものである。実施例1～3では、接着剤付着率が2重量%と少ないにも関わらず、多孔質層の脱落を抑制していることが判る。これは、PVA、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイドでつくられた膜は造膜性および伸縮性が高いためと考えられる。

【0073】実施例1～3と比較例1とを比較することにより、多孔質層が脱落するとKOH水溶液の吸液性が低下することが判る。これは多孔質層の脱落により、不織布の親水性が低下したためである。また、接着剤を使用しても、吸液保持率などの低下があまりないことが判る。一方で、接着剤を使用しない場合は、多孔質層の耐久性が低いことが判る。特に正極利用率の低下が大きく、これは電池を製造する際の電極巻き取り時にかかるテンションにより多孔質層の一部が脱落したためと考えられる。

【0074】実施例1～3と比較例2とを比較することにより、微粒子を高濃度の接着剤と一緒に不織布に塗布すると、比表面積が小さくなること、すなわち微粒子間の空隙が接着剤で塞がれることが判る。また、比較例2では500サイクル後の正極利用率が大きく低下しており、これは接着剤付着率が高いため分解溶出が起り、その分解生成物が電池反応に悪影響を及ぼしたためと考えられる。

【0075】

【発明の効果】請求項1に記載の発明の不織布によれば、多孔質層が接着剤で固定されているので、過酷な環

* 境下で使用されても長期間高い保液性を維持する不織布を提供することができる。

【0076】請求項2に記載の発明の不織布によれば、請求項1に記載の発明の効果に加えて、接着剤が水溶性であるので、接着剤の塗布が容易で、また多孔質層の剥離、脱落が効果的に防止される。

【0077】請求項3に記載の発明の不織布によれば、請求項1または2に記載の発明の効果に加えて、接着剤がPVA、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイドまたはケイ酸カリウムであるので、多孔質層の強度と耐久性をさらに効果的に向上させることができる。

【0078】請求項4に記載の発明の不織布によれば、請求項1～3の発明の効果に加えて、接着剤が0.1～10%付着するので、微粒子を過不足無く接着することができる。これにより、微粒子表面の多くが雰囲気と接触でき、多孔質層の強度向上と微粒子本来の親水性の維持という相反する効果が両立される。

【0079】請求項5に記載の発明の不織布の製造方法によれば、多孔質層を成形した後に接着剤を塗布するので、接着剤の付着率を容易かつ精度よく制御することができる。

【0080】請求項6に記載の発明のセパレータによれば、上記不織布をセパレータに使用するので、電解液保持性および耐久性が高いものを提供することができる。

【0081】請求項7に記載の発明のアルカリ二次電池によれば、上記セパレータを使用するので、寿命が長く、充放電特性が極めてよい電池を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4L031 AB34 BA09 DA00 DA08
4L055 AF16 AF17 AF47 AH50 AJ01
BE09 CA01 CA39
5H021 BB12 CC00 CC02 EE04 EE05
EE32

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-089967

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.Cl.

D06M 11/46

D21H 15/10

H01M 2/16

(21)Application number : 11-266234

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1999

(72)Inventor : NAGAKUBO SHUHEI
INO JUICHI

(54) NONWOVEN FABRIC, ITS PRODUCTION, SEPARATOR FOR BATTERY USING THE NONWOVEN FABRIC AND ALKALINE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonwoven fabric having hydrophilicity, high liquid retainability and durability, to provide a production method therefor, to obtain a separator using the nonwoven fabric and having high liquid retainability and to obtain an alkaline secondary battery having long life.

SOLUTION: This nonwoven fabric is capable of retaining electrolyte on the surface of a porous layer and in the porous layer by forming the porous layer of particulates on the surface of fiber and so capable of obtaining a separator having high electrolyte retainability. Furthermore, durability of the separator is improved by fixing the porous layer with an adhesive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonwoven fabric which equips the front face of configuration fiber with the porous layer which particles gather and it comes to fix by adhesives.

[Claim 2] The nonwoven fabric according to claim 1 whose above-mentioned adhesives are water-soluble adhesives.

[Claim 3] The nonwoven fabric according to claim 1 or 2 with which the above-mentioned adhesives contain polyvinyl alcohol, a carboxymethyl cellulose, polyethylene oxide, or a potassium silicate.

[Claim 4] A nonwoven fabric given in any 1 term of claims 1-3 to which the above-mentioned adhesives adhere 0.1 to 10% of the weight.

[Claim 5] The manufacture approach of the nonwoven fabric which applies adhesives after fabricating a porous layer.

[Claim 6] The battery separator using a nonwoven fabric given in any 1 term of claims 1-4.

[Claim 7] The alkali rechargeable battery using a battery separator according to claim 6.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonwoven fabric a hydrophilic property, solution retention, and whose endurance improved, and its manufacture approach by particles' gathering and equipping the front face of configuration fiber with the porous layer which comes to fix with adhesives. Furthermore, it is related with a battery separator and an alkali rechargeable battery excellent in the electrolytic-solution holdout which consists of this nonwoven fabric.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nonwoven fabric of a polyamide fiber was mainly used for the conventional battery separator (a "separator" is only called hereafter). Although this nonwoven fabric was excellent in electrolytic-solution holdout, under the elevated temperature, that part decomposed and it had the problem which worsens the self-discharge property of a cell. So, in recent years, the nonwoven fabric of a polyolefin fiber has mainly come to be used.

[0003] Although the nonwoven fabric (a "polyolefine nonwoven fabric" is called hereafter) of this polyolefin fiber is excellent in electrolytic-solution-proof nature and the the best for the reinforcement of a cell, since a front face is hydrophobicity, the point that compatibility with the electrolytic solution is small is a problem. It is an important property which influences the engine performance of a separator, the compatibility, i.e., the electrolytic-solution holdout, with the electrolytic solution. Then, hydrophilization processing, for example, grant of a surfactant, corona discharge or plasma discharge, graft-polymerization-izing of a hydrophilic group, chemical treatments (sulfonation etc.), etc. are performed to a polyolefine nonwoven fabric on the front face.

[0004] However, said each processing of the hydrophilization of the front face of a polyolefine nonwoven fabric was insufficient, and there were troubles that the cell engine performance fell, like that degradation on the strength without endurance which falls remarkably takes place, and a hydrophilic property becomes expensive under an elevated temperature.

[0005] Then, the thing which made particles, such as titanium oxide, adhere to a separator base material, the thing which irradiated ultraviolet rays after that and gave the hydrophilic property to the base material, the thing which combined gel with the separator base material front face are proposed. However, there was a trouble that a non-subtlety particle and gel exfoliate and dropped out, the solution retention ability of the electrolytic solution fell, and a cell property fell in these.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to solve these problems, the separator to which the titanium oxide or hydration titanium oxide whose particle diameter is an amorphous substance 500A or less was made to adhere 0.1 to 10% of the weight using an organic binder etc. is indicated by JP,2-213047,A. With this separator, mix organic binders, such as the particle of the hydrophilic property of titanium oxide etc., polyvinyl alcohol, a latex, acrylic resin, water, or a carboxymethyl cellulose, and a separator base material is made immersed in that suspension, or suspension is applied to a separator base material, and said particle is fixed.

[0007] in order that the separator of JP,2-213047,A may mix a particle with an organic binder and may make it suspension, most front faces of the particle fixed by the separator base material cover it with an organic binder -- having -- further -- the gap between particles -- although -- it is buried with an organic binder. Consequently, the hydrophilic property of particle original is controlled, and it becomes impossible to enter the gap between particles in the electrolytic solution, and the electrolytic-solution holdout of a separator falls. Furthermore, since an organic binder carries out decomposition elution and an organic binder

and a particle float in the electrolytic solution by charge and discharge, cell properties, such as ionic conductivity, fall.

[0008] Moreover, the separator which made organic solvents, such as polypropylene resin and polyethylene resin, fix ion-exchange nature pulverized coal using meltable binder resin is indicated by JP,9-330694,A. However, since binder resin is hydrophobicity, hydrophilic ability is spoiled and this separator degrades a cell property.

[0009] This invention is made paying attention to the problem which exists in such a conventional technique. The place made into the purpose has a hydrophilic property and solution retention in offering the separator which shows the nonwoven fabric highly equipped with endurance, its manufacture approach, and the high electrolytic-solution holdout using the nonwoven fabric, and the long alkali rechargeable battery of a life.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, particles gather and the nonwoven fabric of invention according to claim 1 equips the front face of configuration fiber with the porous layer which it comes to fix by adhesives.

[0011] In invention according to claim 1, the adhesives of the nonwoven fabric of invention according to claim 2 are water-soluble adhesives.

[0012] In invention according to claim 1 or 2, as for the nonwoven fabric of invention according to claim 3, adhesives contain polyvinyl alcohol, a carboxymethyl cellulose, polyethylene oxide, or a potassium silicate.

[0013] As for the nonwoven fabric of invention according to claim 4, in invention of a publication, adhesives adhere to any 1 term of claims 1-3 0.1 to 10% of the weight.

[0014] The manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 5 applies adhesives, after fabricating a porous layer.

[0015] The separator of invention according to claim 6 uses the nonwoven fabric of a publication for any 1 term of claims 1-4.

[0016] A separator according to claim 6 is used for the alkali rechargeable battery of invention according to claim 7.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained to a detail.

[0018] this invention persons resulted in recognition that it is necessary to draw the electrolytic solution on the front face of the fiber ("fiber" is only called hereafter) which constitutes a separator, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to raise the electrolytic-solution holdout of a separator, and gas permeability. Then, by conducting various experiments and preparing a porous layer on the surface of fiber, the electrolytic solution was held a front face and inside the porous layer, and it found out that the high separator of electrolytic-solution holdout was obtained. Furthermore, it found out that the endurance of a separator improved by fixing a porous layer using adhesives.

[0019] A separator consists of a nonwoven fabric with which array accumulation of the fiber was carried out irregularly. Although the nonwoven fabric prepared the porous layer after fabricating the thing which fabricated fiber equipped with the porous layer to the nonwoven fabric by the paper-making method etc., or fiber to the nonwoven fabric, whichever is sufficient as it. Therefore, when telling a "nonwoven fabric" to below, both of a thing equipped with the porous layer of a particle and the thing which consists only of fiber without a porous layer are contained.

[0020] A nonwoven fabric shows high electrolytic-solution holdout, when a hydrophilic property and solution retention increase and it is used for a separator by having a porous layer on the surface of fiber. Moreover, the wettability to a water solution improves for other use applications, for example, the case of a filter, and properties, like the adsorption engine performance of a pollutant increases are demonstrated to it.

[0021] A porous layer means the condition that a particle exists in superposition on a fiber front face, and many openings exist in the interior. The specific surface area of a porous layer becomes large by existence of this opening, and this means that the area in contact with the ambient atmosphere of a porous layer becomes large. Therefore, when the particle of a hydrophilic property is high, as for a porous layer, a hydrophilic property and solution retention become very high conjointly with the magnitude of the specific surface area.

[0022] The particle which forms a porous layer is determined by the function and service condition to need, and does not have especially the class or configuration limited. However, acquisition is easy, and since it is easy to form a porous layer, an inorganic oxide is desirable. Since a hydrophilic property and alkali resistance are required when using a nonwoven fabric as a separator, the particle of an inorganic oxide, a

hydrophilic polymer, or ion exchange resin is suitable. Since the particle of titanium oxide and a zirconium dioxide has [that it excels in a hydrophilic property and alkali resistance, and is easy to receive] very good concordance with the alkali electrolytic solutions, such as a caustic potash water solution, it is [among these] especially desirable. These particles may be used by respectively independent or mixing.

[0023] Although especially the path of a particle is not limited, it is desirable that they are 1-100nm and further 5-50nm. Moreover, when the path of fiber is very small, also as for a particle, what has a small path is desirable. When the path of a particle is smaller than 1nm, a manufacturing cost becomes high, and practicality falls, and a porous layer becomes precise too much, and solution retention tends to become inadequate. Furthermore, the cohesive force in suspension is too strong, the stability of suspension falls, and a homogeneous porous layer becomes is hard to be obtained. On the contrary, when the path of a particle is larger than 100nm, that a particle tends to exfoliate from the front face of fiber, it becomes, or the homogeneity of a porous layer falls, and it is not desirable. If the path of a particle separates from the above-mentioned range when using a nonwoven fabric for a separator, the electrolytic-solution holdout of a porous layer will become low.

[0024] 10nm or more, the range where the thickness of a porous layer is desirable is 20nm or more more preferably, and is 1/6 or less more preferably 1/4 or less as compared with the path of fiber. The thickness of a porous layer compresses a nonwoven fabric, makes a porous layer exfoliate in part compulsorily, and can be measured by observing the exfoliation part with a scanning electron microscope. When a porous layer is thinner than 10nm, the amount of openings inside a porous layer decreases, and the function as porosity is no longer demonstrated fully. On the other hand, when thicker [than one fourth of the diameters of fiber] and external force, such as crookedness, joins fiber, omission of a particle or exfoliation of a porous layer becomes easy to take place. In using a nonwoven fabric for a separator, the amount of the electrolytic solution which can be incorporated to the interior as the thickness of a porous layer is less than 10nm decreases, and electrolytic-solution holdout tends to become inadequate.

[0025] As for the particle which forms a porous layer, it is desirable that the width of face of particle size distribution is small, i.e., particle diameter is uniform. When particle diameter is homogeneity, the cohesive force of a particle becomes strong, and even if it receives external force, a particle stops being able to exfoliate from fiber easily. When particle diameter is an ununiformity, a particle does not adhere to homogeneity on the surface of fiber, but a porous layer is hard to be formed, and omission of a particle increase further.

[0026] In the separator, it was checked that the magnitude of each opening in a porous layer has important semantics. That is, compared with the gap between the active materials with which each opening in a porous layer constitutes an electrode, if small, in an electrode, an EQC or the electrolytic solution which a separator holds will become is hard to be absorbed. It means that small Ho of the opening of a porous layer is [this] effective in the reinforcement of a rechargeable battery.

[0027] Although especially the deposit efficiency of a porous layer is not limited, it is desirable that it is 1 - 50 % of the weight to the total weight of a nonwoven fabric. When smaller than 1 % of the weight, the coating weight of a particle runs short and a porous layer is not fully formed. On the other hand, when larger than 50 % of the weight, a particle fills the clearance between fiber and there is a possibility of reducing permeability. Moreover, when using a nonwoven fabric for a separator, 4 - 50 % of the weight is desirable, and is 4 - 30 % of the weight more preferably. If lower than 4 % of the weight, electrolytic-solution holdout will become inadequate. On the other hand, if higher than 50 % of the weight, gas permeability and cushioning properties will run short and the adhesion force of a separator and an electrode plate will become small. Moreover, a clearance tends to be made between a separator and an electrode plate, absorption of the electrolytic solution with an electrode plate becomes easy to take place, and the life of a cell becomes short.

[0028] As for the specific surface area of a nonwoven fabric, it is desirable that it is 0.5-50m²/g, and it is still more suitable for it that it is 0.5-20m²/g. A porous layer is hard to be formed when this specific surface area is smaller than 0.5m²/g. On the contrary, when larger than 50m²/g, to the diameter of fiber, a porous layer will be too thick and a porous layer will fill the clearance between fiber. With a separator, if this specific surface area is smaller than 0.5m²/g, electrolytic-solution holdout will become low. Furthermore, in an electrode plate, the electrolytic solution becomes is easy to be absorbed, and the life of a cell becomes short. On the other hand, if larger than 50m²/g, since the gas permeability of the oxygen gas which occurs with a positive electrode at the time of overcharge will worsen, the reduction reaction in a negative electrode stops being able to happen easily, and charge/discharge capability ability becomes low. As for the specific surface area of the nonwoven fabric in a separator, it is optimal that it is 1-10m²/g.

[0029] The class of fiber should not be determined by the application and limited especially. In using a

nonwoven fabric for a separator, in order to use the alkaline electrolytic solution, the fiber of the polyamide or polyolefine system which is excellent in alkali resistance is desirable. There are especially few bad influences to a cell, and the polypropylene or polyethylene which is excellent in oxidation resistance is suitable.

[0030] The path of fiber should not be determined by the application, either and limited especially. Especially when using a nonwoven fabric for a separator, it is desirable that it is 3-15 micrometers further 1-20 micrometers 0.5-30 micrometers. If it becomes thicker than 30 micrometers, a porous layer will become easy to exfoliate, and if it becomes thicker than 20 micrometers, the specific surface area of a nonwoven fabric will become small, and will become inadequate [electrolytic-solution holdout]. On the other hand, when thinner than 0.5 micrometers, the clearance between fiber becomes small too much, and gas permeability worsens. in addition -- gas permeability -- Flagyl -- 3-100ml/(cm²ands) is desirable at the value measured according to law (JIS L 1096), and 5-60ml/(cm²ands) is more desirable.

[0031] It is more desirable to carry out hydrophilization processing of the fiber front face before shaping of a porous layer as mentioned above, when a polyolefin fiber is hydrophobicity and it uses hydrophobic fiber for a separator. Even if a porous layer exfoliates from a fiber front face, as for a separator, a hydrophilic property is maintainable with this prior hydrophilization processing more than fixed. Well-known approaches, such as corona discharge and sulfonation processing, can be used for hydrophilization processing.

[0032] Since particles condense, easily, it does not exfoliate and the porous layer fabricated by the front face of fiber or a nonwoven fabric does not fall out, even if it does not use adhesives. However, when a nonwoven fabric receives excessive external force, exfoliation of a particle and omission occur and the effect cannot be disregarded. Therefore, when used under a harsh environment, the further reinforcement (be hard to produce exfoliation and omission) of a porous layer is required. In order to raise the reinforcement of a porous layer, it is necessary to make fiber and these comrades fix a particle more firmly, and it is effective in it to use adhesives.

[0033] However, using adhesives, for some Ho, adhesives may cover the front face of a particle, and may take up the opening of a porous layer. In this case, the specific surface area of a porous layer becomes small, and the hydrophilic property of a nonwoven fabric and solution retention will fall. Then, the operation of adhesives poses an important problem.

[0034] Invention given in above-mentioned JP,2-213047,A mixes a titanium oxide particle and adhesives, manufactures suspension, dips a nonwoven fabric in this suspension, and combines a particle with the front face of fiber, or the clearance between fiber chemically. The content of adhesives [in / in invention of this official report / suspension] is the same as the content of a particle, or a lot of [since it is more than it / in case a particle adheres to a fiber front face] adhesives cover a particle, and a porous layer is not formed, but most particles are intercepted with an ambient atmosphere. Therefore, even if it uses the high particle of a hydrophilic property, the hydrophilic property does not function effectively. Furthermore, with a separator given in this official report, by charge and discharge, adhesives carry out decomposition elution, and a particle will float in the electrolytic solution and will degrade a cell property.

[0035] In order to fabricate a porous layer on a fiber front face, the content of adhesives is stopped low or it is not necessary to make adhesives completely contain in the suspension of a particle. When the content of the adhesives in suspension was fully low and fiber or a nonwoven fabric is immersed into suspension, adhesives adhere to a part of particle and fiber. And when the adhesives adhering to a particle or fiber meet, the contact of fiber, a particle and a particle, and a particle is reinforced by adhesives, and the hydrophilic property of particle original is fully maintained, without covering most particle front faces with adhesives. Moreover, the opening of particles is secured and the solution retention of a porous layer is not spoiled greatly. However, if a porous layer is formed, it will not be the meaning eliminated even when most particle front faces are covered. On the other hand, to not completely include adhesives in the suspension of a particle, it is necessary to apply adhesives according to another process after that. Especially the method of application of the adhesives in this case is good by well-known approaches, such as the approach of spraying an adhesives solution using the approach immersed in an adhesives solution tub in the fiber or the nonwoven fabric which is not limited and was equipped with the porous layer, or a spray. Especially, control of the deposit efficiency of adhesives is easy and the dip coating which can be applied to homogeneity is desirable. Thus, by making shaping of a porous layer, and spreading of adhesives into another process, manufacture management becomes easy and the quality of a nonwoven fabric is stabilized more.

[0036] When fabricating a porous layer using the suspension of a particle and adhesives, as for the content of adhesives, it is [the content of a particle] desirable that it is 0.02 - 8 % of the weight 0.4 to 25% of the .

weight. Moreover, when fiber or a nonwoven fabric equipped with the porous layer is immersed in an adhesives solution, as for the content of the adhesives in a solution, it is desirable that it is 0.02 - 10 % of the weight. If 10 % of the weight is exceeded, many of openings of a porous layer will be closed by adhesives. [0037] Although especially the class of adhesives is not limited, consisting of water-soluble adhesives is desirable. As an example of water-soluble adhesives, polyvinyl alcohol (PVA), a carboxymethyl cellulose, polyethylene oxide, a potassium silicate, etc. are mentioned.

[0038] The deposit efficiency of adhesives has 0.1 - 10 desirable % of the weight to nonwoven fabric weight, and is desirable. [of further 0.1 - 5 % of the weight] Adhesives are inadequate in it being less than 0.1 % of the weight, and exfoliation of a porous layer and fear of omission become high. Moreover, if 10 % of the weight is exceeded, the melt and decomposition product of adhesives will come to have a bad influence on a charge-and-discharge cycle property. Even if the porous layer which fixed on the fiber front face with adhesives pulls a nonwoven fabric and blows it powerfully with an air jet further, it does not exfoliate and it hardly falls out.

[0039] Like the erector of a cell, a separator receives excessive external force by volume attachment, compression processing, etc. Even in such a case, the porous layer fixed with adhesives hardly causes exfoliation and omission. Adhesives paste up a particle so that a porous layer may have flexibility, rather than it raises the rigidity of a porous layer. Therefore, the change of the relative position of a particle is possible and exfoliation and omission are effectively controlled by this change.

[0040] Although especially the shaping approach of a porous layer is not limited, its following approaches are desirable. First, the secondary floc of the inorganic oxide particle of the diameter of 1-100nm is mixed in water, organic solvents, or these compatible liquid, and the rough dispersion liquid of secondary floc are manufactured. Here, although coarse grinding of the secondary floc may be carried out before being mixed in a solvent, and coarse grinding may be carried out with a stirrer after mixing, the direction by which coarse grinding is carried out in a solvent has particle diameter more desirable [the floc] from being easy to become homogeneity. Then, using wet grinding mills, such as a micro bead mill, by adding a mechanical shock in a solvent, it pulverizes so that the 70% or more may be set to 10-800nm. Moreover, it is suitable that the 70% or more is 10-500nm, and it is desirable for 60 more% or more to be 10-200nm. After pulverizing, when there is much secondary floc with large particle diameter, the stability of suspension is low, formation of a porous layer becomes difficult, and omission of the particle from a porous layer increase.

[0041] As for the solvent of suspension, it is desirable that it is the compatible liquid of water, an organic solvent, or a water and an organic solvent. Although it is not limited since the rate of water and the class of organic solvent in this compatible liquid change with the inorganic oxide particle to be used or quality of the materials of fiber to be used, it is required for there to be fiber, and the both sides and compatibility of a particle. Moreover, it is desirable that it is the solvent which is easy to evaporate in the ambient atmosphere of the process which these solvents fix an oxide particle to a fiber front face, is made to dry them, and fabricates a porous layer. Specifically, it is suitable that it is the compatible liquid of an alcoholic system organic solvent or an alcoholic system organic solvent, and water. Moreover, when fiber is hydrophobicity, it is desirable that it is the compatible liquid of an alcoholic system organic solvent or an alcoholic system organic solvent, and water, and the rate of the water of compatible liquid has 0 - 80 desirable % of the weight. Ethanol, 2-propanol, etc. are suitable for alcohol. If the rate of water becomes not much high, in order for the compatibility in a fiber front face to worsen and to fix a particle to a fiber front face, a surfactant or an organic binder is not needed and desirable. the case where it receives and is a hydrophilic property like a glass fiber or a polyamide fiber -- water -- although it is good, it is more desirable that it is the same solvent as the time of hydrophobicity [ease / productivity, such as a desiccation process, or / of formation of a porous layer].

[0042] Next, this suspension is applied on the surface of fiber. Although especially the method of application is not limited and an atomizing process or dip coating can be used for it, points, such as the homogeneity of a porous layer and an environment of a spreading process, to its dip coating is desirable. Although the particle concentration of this suspension is adjusted according to the need thickness of a porous layer, the diameter of fiber of a nonwoven fabric, etc., it is desirable that it is 1 - 200 g/L. The thickness of a porous layer may be adjusted by the count of spreading of suspension. Since the porous layer formed on the surface of fiber by one spreading becomes thin too much when this concentration is lower than 1 g/L, spreading must be repeated repeatedly. Although it is based also on the diameter of fiber of a nonwoven fabric on the contrary when higher than 200 g/L, the partial shade of a porous layer becomes remarkable and a porous layer becomes that it is hard to be formed in homogeneity. Moreover, in this case,

since a particle packs the clearance between fiber, it is not so desirable. When using it for a separator, 1 - 100 g/L, and further 1 - 60 g/L extent are desirable. And the nonwoven fabric to which suspension was made to adhere is dried, a solvent is removed, a particle is gathered on the surface of fiber, and a porous layer is fabricated.

[0043] By immersing the nonwoven fabric equipped with the porous layer in the solution of 0.02 - 10 % of the weight of water-soluble adhesives 1 second to about 5 minutes, adhesives are made to adhere 0.1 to 10% of the weight, and a porous layer is reinforced. As for the solvent of an adhesives solution, it is desirable that it is a polar solvent, and it is suitable for it that it is especially water or an alcoholic solvent.

[0044] In addition, the hydrophilization of the fiber front face of a nonwoven fabric can be carried out to a nonwoven fabric equipped with the porous layer containing an anatase mold titanium dioxide by irradiating ultraviolet rays with a wavelength of 400nm or less. This is because a titanium dioxide discovers a photocatalyst operation and reforms a fiber front face.

[0045] When this nonwoven fabric is used as a separator, the electrolytic-solution holdout of an alkali rechargeable battery improves sharply, and an exhaustion of the electrolytic solution is prevented effectively. Moreover, the rise of internal resistance is pressed down, the cycle life by charge and discharge is long, and a high charge-and-discharge property (cell capacitance characteristics at the time of carrying out charge and discharge by the high current) and an elevated-temperature charge-and-discharge property become good.

[0046] Especially when a titanium dioxide or a zirconium dioxide is used for a particle, a high charge-and-discharge property becomes very good. Although the reason is not clear, it thinks as follows. Since a titanium dioxide and a zirconium dioxide are inorganic oxides, oxidative degradation of them is not carried out in the situation which requires a heavy load which passes a high current, and they can maintain a hydrophilic property. Moreover, in the alkali electrolytic solution, a front face (interface with the electrolytic solution) is charged in minus, and the value of these oxides is also large. For this reason, it is because whenever [ionic dissociation / of the alkali electrolytic solution] becomes large and ionic conductivity becomes large as a result. Therefore, this alkali rechargeable battery fits the application which needs a high current under hot environments, for example, a power tool, the electric vehicle, etc.

[0047] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention still more concretely. However, it is not limited to the following examples.

[0048] First, the definition and measuring method of evaluation criteria about the property of a nonwoven fabric are shown below.

[0049] (Eyes of a nonwoven fabric) It is the weight of the nonwoven fabric per two 1m, and a unit is g/m². In addition, it sampled two times 0.1m to arbitration, and converted into 2 1m by doubling measured value ten.

[0050] (Thickness of a nonwoven fabric) Five places of arbitration are measured by the micrometer and the arithmetic average of the value is carried out. In addition, a unit is mm.

[0051] (Particle deposit efficiency) It is the percentage of the value which broke the weight w of the titanium oxide adhering to a nonwoven fabric, or a zirconium dioxide by weight of a separator. That is, it is deposit efficiency = (porous layer weight w) / (separator weight) x 100. In addition, the separator was sampled 0.1m² to arbitration and measured to it.

[0052] (Adhesives deposit efficiency) It is the percentage of the value which broke the weight a of the adhesives adhering to a porous layer by weight of a nonwoven fabric. That is, it is adhesives deposit efficiency = (adhesives weight a) / (nonwoven fabric weight) x 100. In addition, the nonwoven fabric was sampled 0.1m² to arbitration, and was measured to it.

[0053] (Specific surface area) It measured using the BET specific surface area measuring device (the product made from QUANTASORB: can TASOBU QS-17) based on the low temperature gas adsorption process based on the B.E.T theory. In addition, krypton gas was used for adsorption gas. A unit is m²/g.

[0054] (**** electrolyte holding rate) The 70x70mm separator (weight: b1) was immersed in the potassium-hydroxide (KOH) water solution for 3 minutes 30% of the weight, this nonwoven fabric was placed on that. Furthermore, filter paper of a two-sheet pile, and 5A filter paper of a two-sheet pile was placed from on that. Furthermore, the 1kg load plate was placed on this, it was left for 1 minute, and weight: b2 of a nonwoven fabric were measured. The percentage of the value broken by the KOH water-solution weight, b1 [i.e., (b2-b1),], which remains to a nonwoven fabric is a **** electrolyte holding rate. That is, it is **** electrolyte holding rate = (b2-b1)/b1 x 100. It is shown that the electrolytic-solution holdout of a separator is so high that this value is high, and the electrolytic solution cannot be easily sucked up by expansion contraction of an electrode plate,

either.

[0055] (Rate of porous layer omission) A nonwoven fabric is sampled to arbitration and weight c_1 is measured. extended this nonwoven fabric 15% in the die-length direction, and injected high-pressure Ayr of 0.5 N/cm² to both sides one side every 3, the porous layer was made to exfoliate, and weight c_2 was measured after that. The percentage of the value broken by the weight difference w at this time, i.e., $(c_1 - c_2) / w \times 100$, is a rate of omission. That is, it is rate of omission = $(c_1 - c_2) / w \times 100$. The porous layer is firmly established on the surface of fiber, and it is shown that endurance is high, so that this value is low.

[0056] (Liquid absorption height maintenance factor) The 20x200mm nonwoven fabric was hung, it fixed, the lower limit was immersed in the KOH water solution 30% of the weight, and it measured, the oil-level height, i.e., the liquid absorption height, of a KOH water solution which sank in into the after [30 minutes] separator. Liquid absorption height was measured before [d_1] the trial of the above-mentioned rate of porous layer omission, and after [d_2] the trial, and when a porous layer fell out, the liquid absorption height maintenance factor which is the scale whether liquid absorption height is maintainable was computed. Namely, a liquid absorption height maintenance factor = it is d_2/d_1 . Even if a porous layer falls out, the electrolyte holding rate of a KOH water solution is high, namely, it can be said that it is the separator which can prolong a battery life, so that this value is high.

[0057] The thin nonwoven fabric was fabricated by the paper-making method using the sheath-core bicomponent fiber of the diameter of 12 micrometer with which [example 1] polypropylene consists of core parts, and polyethylene consists of sheaths. By letting several sheets of this nonwoven fabric pass to a calendering roll with a skin temperature of 120 degrees C in piles, adhesion shaping was carried out and the nonwoven fabric was obtained.

[0058] The titanium dioxide (25 the product made from Degussa-- mean particle diameter of 21nm) was mixed into 2-propanol so that it might become the concentration of 20 g/L, and it stirred violently so that it might become homogeneity. This suspension was put into the immersion tub, the above-mentioned nonwoven fabric was immersed within 30 minutes after that, and the particle of a titanium dioxide was made to adhere on the surface of fiber. And ordinary temperature Ayr was sprayed and the porous layer was fixed.

[0059] The pellet of PVA was mixed with water, it stirred carrying out the temperature up of this, PVA was dissolved, it cooled radiationally to ordinary temperature after that, and 0.5% of the weight of the uniform PVA water solution was obtained. And it was immersed into the PVA water solution, the above-mentioned nonwoven fabric was dried in ordinary temperature Ayr, and PVA which is adhesives was made to adhere 2% of the weight.

[0060] The nonwoven fabric was manufactured like the example 1 except using a carboxymethyl cellulose as [example 2] adhesives. It was made to dissolve in homogeneity, supplying to warm water and specifically stirring a carboxymethyl cellulose so that it may become 0.7% of the weight of concentration. Then, it cooled radiationally to ordinary temperature and the water solution of uniform adhesives was obtained. And it was immersed, the nonwoven fabric equipped with the porous layer into this water solution was dried in ordinary temperature Ayr, and adhesives were made to adhere 2% of the weight.

[0061] The nonwoven fabric was manufactured like the example 1 except using polyethylene oxide as [example 3] adhesives. It was made to dissolve in homogeneity, supplying to warm water and specifically stirring polyethylene oxide so that it may become 3% of the weight of concentration. Then, it cooled radiationally to ordinary temperature and the water solution of uniform adhesives was obtained. And it was immersed, the nonwoven fabric equipped with the porous layer into this water solution was dried in ordinary temperature Ayr, and adhesives were made to adhere 2% of the weight.

[0062] The nonwoven fabric was manufactured like the example 1 except not using the [example 1 of comparison] adhesives.

[0063] It was immersed into the suspension water solution containing 7 % of the weight of titanium dioxides, 7 % of the weight of PVA(s), and 2 % of the weight of carboxymethyl celluloses, the nonwoven fabric before porous layer shaping in the [example 2 of comparison] example 1 was dried in ordinary temperature Ayr, and the titanium-dioxide particle was made to adhere to a nonwoven fabric. The deposit efficiency of a titanium-dioxide particle was [the coating weight of the mixed adhesives of PVA and a carboxymethyl cellulose of this nonwoven fabric] 14 % of the weight 5% of the weight. This nonwoven fabric corresponds to the separator of the example of JP,2-213047,A.

[0064] Thus, about the manufactured nonwoven fabric, the engine performance as a separator was evaluated by the following approaches.

[0065] (Separator evaluation: Measurement of a positive-electrode utilization factor) The closed mold cell

for evaluation was manufactured by the following approaches. Little addition of the thickener was carried out and it was made the nickel hydroxide powder which coated the oxy-cobalt hydroxide which is electric conduction material at the shape of a paste. After making foaming nickel fill up with and dry this paste, press forming was carried out by 5,000kg/cm², and it considered as the positive electrode. Moreover, into the misch metal alloy which added the nickel powder which is an electric conduction adjuvant, little addition of the thickener was carried out, it was made the shape of a paste, and the negative electrode was manufactured like the case of a positive electrode after that. Furthermore, the positive electrode was cut into width of face of 30mm, and die length of 175mm, the negative electrode was cut into width of face of 30mm, and size with a die length of 225mm, and this was made into the electrode for a trial.

[0066] Next, this positive/negative two electrodes and separator were rolled round to concentric circular so that a separator might come between forward negative electrodes, and they were supplied to the cell can of sub C size. Then, 6g of 30% of the weight of KOH water solutions was added as the electrolytic solution in the cell can with which the electrode was got blocked. The negative electrode took electric conduction by carrying out spot welding of the nickel terminal between a positive electrode and a cell lid, and in order to avoid that the positive-electrode-battery can bottom section or a negative-electrode-cell covering device contacts electrically, it insulated the cell can inside base and the positive electrode with the Teflon sheet. the plastics gasket for avoiding short-circuit of a cell lid and a lid, and a can side face to this -- covering -- by closing, it considered as the cylindrical cell. This cell is having the same structure as an actual alkali rechargeable battery, and it is possible to reflect sensitively the properties of appearing only in the cylindrical cell which rolled round the forward negative electrode and the separator to concentric circular, such as contact condition of an electrode and a separator. In addition, negative-electrode capacity was made into about 1.5 times to positive-electrode capacity.

[0067] The charge-and-discharge test was performed using the constant current charging and discharging device about this cell. About charge, it charged to 120% of cell capacity by charging rate 0.25C (current value which fills cell capacity in 4 hours). About discharge, the discharge rate was discharged by 1.0C (current value which emits capacity in 1 hour). Moreover, discharge capacity was based on the value when considering as discharge termination by cell voltage 1.0V. Here, a charging rate or a discharge rate is the inverse number of time amount (h) required to perfect-charge or perfect discharge the capacity of a cell, and a unit is expressed with C. For example, it is 0.5C when discharging all the capacity that a cell has in 2 hours.

[0068] First, it is 10 cycle ***** about charge and discharge [in / cell / which was manufactured / cylindrical / in a charging rate and a discharge rate / the conditions of 0.25C]. Consequently, it checked that the utilization factor of a positive electrode was about 100%, and was the cell which can be evaluated. Then, the discharge rate was changed into 1.0C, charge and discharge were continued further, and it tested up to 500 cycle. The utilization factor of the positive electrode after 500 cycles is shown in following "table 1."

[0069] In addition, the utilization factor of a positive electrode is computed as follows. The design capacity e1 of a cell is decided by weight of the positive active material which exists in a cell. The percentage of the value which broke by design capacity e1 the capacity e2 at the time of the discharge measured by performing the charge and discharge test of a cell is a utilization factor of a positive electrode. That is, it is positive-electrode utilization factor = (e2/e1) x 100. It is shown that it is a more highly efficient cell, so that this value is high.

[0070] The property of the nonwoven fabric manufactured in examples 1-3 and the examples 1-2 of a comparison is shown in following "table 1."

[0071]

[Table 1]

| | 目付 (g/m ²) | パレ-ク 厚さ (μm) | 多孔質層 付着率 (重量%) | 接着剤 被覆率 (重量%) | 比表面積 (m ² /g) | 吸取り 保持率 (%) | 多孔質層 脱落率 (%) | 吸液高さ 維持率 (%) | 電池特性 500サイクル後の 正極利用率(%) |
|------|---------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| 実施例1 | 55 | 150 | 5 | 2 | 1.4 | 46 | 1 | 100 | 84 |
| 実施例2 | 55 | 150 | 5 | 2 | 1.4 | 48 | 2 | 101 | 85 |
| 実施例3 | 55 | 150 | 5 | 2 | 1.4 | 45 | 7 | 98 | 83 |
| 比較例1 | 55 | 150 | 5 | 0 | 1.8 | 50 | 40 | 66 | 78 |
| 比較例2 | 50 | 150 | 5 | 14 | 0.5 | 32 | 1 | 98 | 75 |

[0072] By examining the result of these examples and the example of a comparison in a detail shows the following things. Examples 1-3 change and apply the class of adhesives, and the example 1 of a comparison does not use adhesives. In the examples 1-3, although there is little adhesives deposit efficiency as 2 % of the weight, it turns out that omission of a porous layer are controlled. Since film formation nature and elasticity are high, the film with which this was built with PVA, a carboxymethyl cellulose, and polyethylene oxide is considered.

[0073] By comparing examples 1-3 with the example 1 of a comparison shows that the absorbency of a KOH water solution falls, when a porous layer falls out. This is because the hydrophilic property of a nonwoven fabric fell according to omission of a porous layer. Moreover, even if it uses adhesives, it turns out that there is no decline in a **** electrolyte holding rate etc. not much. On the other hand, when not using adhesives, it turns out that the endurance of a porous layer is low. Especially the decline in a positive-electrode utilization factor is large, and since a part of porous layer fell out according to the tension which starts at the time of electrode rolling up at the time of manufacturing a cell, this is considered.

[0074] When a particle is applied to a nonwoven fabric together with high-concentration adhesives by comparing examples 1-3 with the example 2 of a comparison, it turns out that specific surface area becomes small, i.e., the opening between particles is taken up with adhesives. Moreover, in the example 2 of a comparison, the positive-electrode utilization factor after 500 cycles is falling greatly, and since adhesives deposit efficiency is high, decomposition elution happens, and since the decomposition product had the bad influence on the cell reaction, this is considered.

[0075]

[Effect of the Invention] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 1, since the porous layer is being fixed with adhesives, even if used under a harsh environment, the nonwoven fabric which maintains solution retention high for a long period of time can be offered.

[0076] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 2, in addition to an effect of the invention according to claim 1, since adhesives are water solubility, spreading of adhesives is easy and exfoliation of a porous layer and omission are prevented effectively.

[0077] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 3, in addition to an effect of the invention according to claim 1 or 2, since adhesives are PVA, a carboxymethyl cellulose, polyethylene oxide, or a potassium silicate, the reinforcement and endurance of a porous layer can be raised still more effectively.

[0078] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 4, since adhesives adhere 0.1 to 10% in addition to the effect of the invention of claims 1-3, a particle can be pasted up without excess and deficiency. Thereby, many of particle front faces can contact an ambient atmosphere, and the opposite effectiveness of maintenance of the improvement in on the strength of a porous layer and the hydrophilic property of particle original is compatible.

[0079] Since according to the manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 5 adhesives are applied after fabricating a porous layer, the deposit efficiency of adhesives is controllable with an easily and sufficient precision.

[0080] According to the separator of invention according to claim 6, since the above-mentioned nonwoven fabric is used for a separator, what has high electrolytic-solution holdout and endurance can be offered.

[0081] According to the alkali rechargeable battery of invention according to claim 7, since the above-mentioned separator is used, a life is long and a charge-and-discharge property can offer a very good cell.

[Translation done.]